

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-302627
(P2002-302627A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			B 4 J 0 3 9
			E
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求	請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-106984(P2001-106984)

(22) 出願日 平成13年4月5日 (2001. 4. 5)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 竹本 清彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 小柳 崇

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液反応型記録液並びにこれを用いた記録方法及び記録物

(57) 【要約】

【課題】 吸収性及び非吸収性の記録媒体の両方に対し、色滲みやフェザリング、カラーブリードの無い良好な画像を印刷できる記録液を提供すること。

【解決手段】 本発明の二液反応型記録液は、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせるアニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液と、を少なくとも備えてなるものである。

(2)

特開2002-302627

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせるアニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液と、を少なくとも備えてなることを特徴とする二液反応型記録液。

【請求項2】 前記色材が、顔料である請求項1記載の二液反応型記録液。

【請求項3】 前記カチオン性樹脂エマルジョンの添加量が、インク組成物に対して1～25重量%（固形分濃度）である、請求項1又は2記載の二液反応型記録液。

【請求項4】 前記インク組成物が、更に、カチオン性分散剤を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の二液反応型記録液。

【請求項5】 前記インク組成物が、更に、ノニオン性界面活性剤を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の二液反応型記録液。

【請求項6】 前記ノニオン性界面活性剤が、アセチレングリコール誘導体である、請求項5記載の二液反応型記録液。

【請求項7】 前記アニオン性樹脂エマルジョンの添加量が、反応液に対して1～25重量%（固形分濃度）である、請求項1～6のいずれか一項に記載の二液反応型記録液。

【請求項8】 前記アニオン性反応剤が、ポリアクリル酸系共重合体、カルボキシメチルセルロース及びそれらの塩からなる群より選択される一種以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の二液反応型記録液。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一項に記載の二液反応型記録液を使用して記録媒体に画像を形成する記録方法であって、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程と、前記インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を形成する工程を含んでなることを特徴とする記録方法。

【請求項10】 前記記録媒体が、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体等の水性インク組成物及び反応液を吸収する媒体である、請求項9記載の記録方法。

【請求項11】 前記記録媒体が、金属、セラミックス、ゴム、合成樹脂等の水性インク組成物及び反応液を実質的に吸収しない媒体である、請求項9記載の記録方法。

【請求項12】 前記記録媒体が、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体、金属、セラミックス、ゴム、合成樹脂等の単一成分からなる積層構造を有するものである、請求項9記載の記録方法。

【請求項13】 前記記録媒体が、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体、金属、セラミックス、ゴム、合成樹脂等の素材を2つ以上組み合わせた積層構造を有するものである、請求項9記載の記録方法。

【請求項14】 前記記録媒体上にインク組成物の液滴

2

を付着させる工程が前記反応液を記録媒体に付着させる工程と同時に行われる、請求項9～13のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項15】 前記記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させる工程、または、前記反応液を記録媒体に付着させる工程が、液滴を吐出させ記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法である、請求項9～14のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項16】 請求項1～8のいずれか一項に記載の二液反応型記録液を使用するか又は請求項9～15のいずれか一項に記載の記録方法を使用することにより、記録媒体に画像が形成されてなることを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録媒体にインク組成物と反応液とを付着させて印刷を行うための二液反応型記録液並びにこれを用いた記録方法及び記録物に関し、更に詳細には、記録媒体がインク組成物を吸収する物質から構成されるものであっても、吸収しない物質から構成されるものであっても、記録媒体に特別な表面処理を施すことなく、色しみやカラーブリードのない画像の印刷を行うことのできる二液反応型記録液並びにこれを用いた記録方法及び記録物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】水性インク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分およびグリセリン等の湿潤剤や浸透剤、界面活性剤、防菌・防黴剤等の添加剤を含有したものが一般的である。また水性インク組成物に用いられる記録媒体は、一般にインク組成物のある程度吸収し色材を浸透させることができるもの、例えば紙、布等が用いられる。

【0003】一方、合成樹脂、金属など水性インク組成物を基本的に吸収しない記録媒体に対して印刷や塗装を行う場合には、一般的に有機溶媒（特に親油性）を用いた溶剤系インク組成物や塗料が用いられてきた。その理由としては、溶剤系インクや塗料組成物は水に溶解しない性質を有する原材料から構成されたものである為、これらを使用して印刷された画像は、定着性、耐擦性、耐水性に優れ、また乾燥して記録媒体に定着するまでの時間も短い事から生産性の面においても優れていることが挙げられる。

【0004】しかしながら、有機溶媒は動植物に対して毒性を示すことが多く、また環境負荷が大きい。従って、その使用、廃棄などに注意が必要であり、取り扱いに不都合が多く、加えて多量に使用する場合には排気処理設備等を設置する必要があった。

【0005】そこで、非吸収性の記録媒体に印刷、塗装をする場合でも、水性インク組成物を用いた記録方法によれば、安全面、環境面、使用の便宜などの点から好ま

特開2002-302627

(3)

4

しいものと考えられる。

【0006】しかしながら、非吸収性の記録媒体に水性インクを用いて印刷を行う場合には、記録媒体に対するインクの親和性、所謂「濡れ性」が大きな問題となる。記録媒体に対するインクの濡れ性が低い場合には、インクが濡れ広がらず水滴状になってしまう（はじきの発生）為に、印刷が行えず、反対に濡れ性が高い場合には、インクの各色が互いに入り混じってしまったり（カラーブリードの発生）、インクが印刷範囲の周囲に広がる（滲みの発生）為、画像形成に問題が生ずる。

【0007】また、記録媒体への印刷においては、水性インク組成物の色材成分が記録媒体に強固に定着する事もまた要求される。

【0008】また、インクを吸収する記録媒体に印刷を行う場合にも、定着性、耐擦性、耐久性がある程度必要とされる。特に水性インクを用いて、高品質な画像を得る為には、印刷時に色滲みやカラーブリードの発生があってはならず、また普通紙のような一般的な紙の様な記録媒体に印刷する場合には、インクが紙の繊維に沿ってのみ滲のように伸びる現象（フェザリング）の発生も防止する必要が有る。更に、保存環境によっては耐水性も必要とされる場合がある。

【0009】これまでに挙げた画像低下要因を説明すると、以下になる。

- (1) インクが周囲に広がってゆく現象（色滲み）
- (2) インクが紙の繊維に沿ってのみ滲のように伸びる現象（フェザリング）
- (3) 各色が互いに入り混じってしまい色の境界がはっきりしなくなる現象（カラーブリード）

これら画像低下要因の発生を防止する為に、非吸収性の記録媒体には溶剤系インク組成物、塗料が一般的に使用され、また吸収性の記録媒体にも、上記の画像低下要因の発生を避ける為に、溶剤系インク組成物、塗料を使用して印刷を行う場合が多く見られた。

【0010】また、定着性、耐擦性、耐水性の要求される用途に、水性インクを用いて印刷を行う場合には、記録媒体に予め特別な表面処理又は印刷後に表面処理を施す事が一般的に行われている。即ち前者では記録媒体の印刷面にインク受理層を形成する事等が、後者では保護層の形成、例えばホット及びコールドラミネート処理、オーバーコート層の形成等が公知の手段として数多く知られている。

【0011】しかしながら、これら特別な表面処理、印刷面保護処理は印刷装置及び印刷プロセスの複雑化、コストの増大、生産性の低下等を必然的に招いてしまうといった欠点があった。

【0012】従って、本発明の目的は、吸収性及び非吸収性の記録媒体の両方に対して、色滲みやフェザリング、カラーブリードの無い良好な画像を印刷できる記録液を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究した結果、特定のインク組成物と特定の反応液とからなる二液を用いたインクジェット記録方法によって吸収性の記録媒体に印刷を行ったところ、色滲みやカラーブリードの無い良好な画像が得られ、加えて、非吸収性の記録媒体に同一のインクを使用して印刷を行った場合でも同様に色滲みやフェザリング、カラーブリードの無い良好な画像が得られる事の知見を得た。更に、本発明者らは、これら画像は水性インクを用いて形成したにも関わらず定着性、耐擦性、耐水性に優れた特性を有している事の知見も得た。

【0014】本発明は、前記知見に基づきなされたもので、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせるアニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液と、を少なくとも備えてなることを特徴とする二液反応型記録液を提供するものである。

【0015】また、本発明は、前記二液反応型記録液を使用して記録媒体に画像を形成する記録方法であって、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程と、前記インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を形成する工程を含んでなることを特徴とする記録方法を提供するものである。

【0016】また、本発明は、前記二液反応型記録液を使用するか又は前記記録方法を使用することにより、記録媒体に画像が形成されてなることを特徴とする記録物を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

（二液反応型記録液）本発明の二液反応型記録液は、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせるアニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液と、を少なくとも備えてなるものである。そして、本発明の二液反応型記録液は、そのインク組成物と反応液とを記録媒体に付着させることによって、色材が記録媒体に強固に定着して、色滲みやカラーブリードの無い良好な画像品質が得ることの実現が可能である。このような効果が生じる理由は明確ではないが、以下の記載のように推論することが可能である。

【0018】先ず、記録媒体上にてインク組成物と反応液とが接触することによって、反応液中のアニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンが、インク組成物中の色材及びカチオン性樹脂エマルジョンの分散状態を破壊して、それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が記録媒体表面に固着する事で色材が定着するものと考えられる。

【0019】さらに、本発明にあっては、インク組成物

(4)

特開2002-302627

5

6

がカチオン性樹脂エマルジョンを、反応液がアニオン性樹脂エマルジョンを含んでなるが、これら樹脂エマルジョンの存在がこの凝集物の生成とその固着、定着を促進しているものと予想される。

【0020】次に、反応液とインク組成物とを接触させて、吸収性の記録媒体に形成された画像の印刷面には、接触当初、記録媒体の表面近傍に色材と樹脂エマルジョンとからなる凝集と、その凝集物とは分離した水または水溶性有機溶媒とが存在する。そして、凝集物の定着に不必要な、水または水溶性有機溶媒は記録媒体内部へ浸透するか又は蒸発して表面から除去される事によって、凝集物は記録媒体上だけに定着され、樹脂エマルジョンの凝集が促進される。この樹脂エマルジョン同士が合一することで、樹脂皮膜が形成される。この樹脂皮膜は、カチオン性樹脂エマルジョンの表面官能基とアニオン性樹脂エマルジョンの表面官能基とが静電的に結合する事、加えてそれら表面官能基が記録媒体表面に存在する親水性基と形成する水素結合によってより強固に記録媒体表面に固着し、そして記録媒体表面に画像が定着することになるものと推測される。なお、この凝集反応は瞬時に起こる速い反応である為に、色滲みやカラーブリードの発生を抑える事ができるものと考えられる。なお、上記の機構はあくまで仮定であって、本発明はこの機構に限定して解釈されるものではない。

【0021】また、本発明の二液反応型記録液によって非吸収性の記録媒体表面に画像を形成した場合には、分離した水または水溶性有機溶媒を洗浄などの方法により除去する事で樹脂皮膜の形成を促進する事が好ましい。この樹脂皮膜は、凝集物が乾燥した後は水に再溶解せず、且つ耐水性を有している為に、記録媒体が吸水した後も、色滲みやカラーブリードを起こす事が無い。

【0022】本発明の二液反応型記録液は、前述のように、特定の水性インク組成物と特定の反応液との二液を少なくとも備えている。そこで、本発明の記録液が備える、水性インク組成物及び反応液それぞれについて詳述する。

【0023】(水性インク組成物) 本発明の二液反応型記録液が備える水性インク組成物は、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含んでいる。また、この水性インク組成物は、通常、水溶性有機溶媒及び水を含んでいる。尚、本発明においてインク組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合には少なくとも4色からなるカラーインク組成物セット、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、更には色再現範囲を拡大する目的で使用するレッド、グリーン、ブルー、オレンジ、ヴァイオレットのインク組成物を使用する事も可能であり、これらに加えてブラックインク組成物を含むものとする。

【0024】(カチオン性樹脂エマルジョン) インク組

成物が含有するカチオン性樹脂エマルジョンは、連続相が水であり、分散相が樹脂成分である樹脂分散系組成物(樹脂エマルジョン)において、該分散相であるポリマー粒子表面に、4級アンモニウム、ピリジニウム、4級ホスホニウムなどの官能基を有しており、水中で解離して正のゼータ電位を示し、その静電的反発力によって凝集する事無く、比較的安定に分散状態を保っている、ポリマー微粒子の分散液を指す。

【0025】分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0026】本発明の好ましい態様によれば、カチオン性樹脂エマルジョンは、室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、実際には20℃以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましい。カチオン性樹脂エマルジョンの膜形成が室温以下で行うことができれば、印刷された記録媒体を特に加熱手段を必要とせず、室温以下において印刷面の造膜化が自動的に進行し色材が記録媒体に強固に固着するので好ましい。

【0027】ここで、「最低造膜温度」とは、樹脂エマルジョンを水に分散させて得られた水分散性樹脂エマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低造膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、樹脂エマルジョン粒子のガラス転移点は10℃以下であることが更に好ましい。

【0028】「造膜性」とは、樹脂エマルジョンを水に分散させ水分散性エマルジョンの形態としたとき、これの水成分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が形成されることを意味する。この樹脂エマルジョンが添加されたインク組成物は、水または水性有機溶剤を蒸発させていくと、樹脂皮膜が同様に形成される性質を有することとなる。この樹脂皮膜は、インク組成物中の色材成分を記録媒体表面に強固に固着する役割を担う。これによって、耐久性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0029】カチオン性樹脂エマルジョンの添加量(固形分濃度)は、インク組成物に対して好ましくは1~25重量%であり、さらに好ましくは5~15重量%である。また、カチオン性樹脂エマルジョンは、色材に対してその重量比で好ましくは1~20の範囲、さらに好ましくは2~10の範囲で含んでなる。

【0030】また、カチオン性樹脂エマルジョンの粒子径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは5~80nmである。

50

特開2002-302627

(5)

8

【0031】本発明においては、これらカチオン性樹脂エマルジョンとして、単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有する樹脂エマルジョンを利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【0032】カチオン性樹脂エマルジョンは、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニルモノマーを重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。同様に不飽和ビニルモノマーとしては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステルモノマー類、メタクリル酸エステルモノマー類、芳香族ビニルモノマー類、ビニルエステルモノマー類、オレフィンモノマー類、ジエンモノマー等が挙げられる。加えて、表面にカチオン性官能基を導入する為に使用するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノアルキルアクリレート類、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート類、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド類、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド類、及びこれらの4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩が挙げられる。また、使用可能な乳化剤としては、カチオン系界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびこれらの混合物が挙げられる。

【0033】また、上記したように本発明にあっては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーによって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーの例としては、ジアクリレート化合物、トリアクリレート化合物、テトラアクリレート化合物、ヘキサアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物、トリメタクリレート化合物、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0034】また、コアシェル構造の樹脂エマルジョンは、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニルモノマーの例としては、上記したものと同様に挙げられる。また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に準じて使用してよい。

【0035】また、本発明において、カチオン性樹脂エ

マルジョンは、インク組成物の他の構成成分と混合されてもよいが、好ましくは水に分散させた後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。加えて、カチオン性樹脂エマルジョンは、インク組成物を製造する工程の最後の添加成分とすることが好ましい。

【0036】本発明の好ましい態様によれば、カチオン性樹脂エマルジョンとともに、界面活性剤を添加し、樹脂成分と界面活性剤との混合の割合を1:1~25:1とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより、良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としては、非イオン性（ノニオン系）界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドや、アセチレングリコール誘導体（オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc.製））等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して用いることができる。特に、カチオン性樹脂エマルジョンと混合する界面活性剤としては、サーフィノール465等のアセチレングリコール誘導体を添加することが、分散安定性及び発色性を向上させることができる点で好ましい。

【0037】また、界面活性剤として、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、カチオン系界面活性剤（例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムブロミドなど）、両性界面活性剤（例えば、ベタイン、ラウリルスルホベタイン、オクチルスルホベタイン、1-(3-スルホプロピル)ピリジニウムベタインなど）、これらを単独または二種以上を混合して用いてもよい。

【0038】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水が好ましくは60~400重量部、更に好ましくは100~200重量部である。

【0039】本発明において上記条件を満足するカチオン樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能である。

【0040】（色材）本発明の二液反応型記録液が備えるインク組成物に含まれる色材は、染料、顔料のいずれであっても良いが、耐光性、耐水性の面においては顔料であることが好ましい。また、顔料と染料とを併用することも可能である。顔料は特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタク

(6)

特開2002-302627

9

ト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ染料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0041】特に、黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300、No.900、MCF 88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No.2200B等が、コロムビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 1660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1、C.I.Pigment Yellow 2、C.I.Pigment Yellow 3、C.I.Pigment Yellow 12、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yellow 14C、C.I.Pigment Yellow 16、C.I.Pigment Yellow 17、C.I.Pigment Yellow 73、C.I.Pigment Yellow 74、C.I.Pigment Yellow 75、C.I.Pigment Yellow 83、C.I.Pigment Yellow 93、C.I.Pigment Yellow 95、C.I.Pigment Yellow 97、C.I.Pigment Yellow 98、C.I.Pigment Yellow 114、C.I.Pigment Yellow 128、C.I.Pigment Yellow 129、C.I.Pigment Yellow 151、C.I.Pigment Yellow 154等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 7、C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 48 (Ca)、C.I.Pigment Red 4 (Mn)、C.I.Pigment Red 57 (Ca)、C.I.Pigment Red 57:1、C.I.Pigment Red 112、C.I.Pigment Red 122、C.I.Pigment Red 123、C.I.Pigment Red 168、C.I.Pigment Red 184、C.I.Pigment Red 202等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 15:34、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Blue 22、C.I.Pigment Blue 60、C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 60が挙げられる。

【0042】顔料の粒径は、10 μ m以下が好ましく、さ

10

らに好ましくは0.1 μ m以下である。

【0043】顔料は分散剤で水性媒体中に分散させた顔料分散液としてインクに添加するのが好ましい。顔料分散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤がインク組成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かである。

【0044】高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類；アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類；サポニンなどのグルコシド類；アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂；スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0045】本発明においては、前記分散剤のうち、カチオン性分散剤を使用することが、分散安定性及び印字特性を向上させることができる点で好ましい。カチオン性分散剤の具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等のジアルキルアミノアクリル酸エステル、ジメチルアミノエチルメタアクリレート等のジアルキルアミノメタアクリル酸エステル、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノ

(7)

特開2002-302627

11

スチレン、メチルエチルアミノスチレン等のジアルキルアミノスチレン及びその4級アンモニウム誘導体、メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロビルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等のモノマーと前述の不飽和ビニルモノマー（カチオン性樹脂エマルジョンを乳化重合で得る際に使用するものとして例示したもの）との共重合体が挙げられる。ここで、これら化合物のアルキル基やアルキレン基を構成する炭素数は好ましくは1〜3である。

【0046】インク組成物における色材の含有量は、0.5〜25重量%が好ましく、より好ましくは2〜15重量%である。

【0047】（インク組成物における他の成分）本発明の二液反応型記録液が備えるインク組成物の溶媒は、通常、水および水溶性有機溶媒を主成分として用いる。

【0048】本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0049】この中でも沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用はインク組成物の保水性と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても色材の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、インクジェット記録方法においては、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定性が得られる。

【0050】沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の例と

12

しては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、N-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257〜260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）が挙げられる。沸点が200℃以上であるものが好ましい。これら水溶性有機溶媒は単独または2種以上混合して使用することができる。

【0051】これら水溶性有機溶媒の含有量は、インク組成物に対して好ましくは0.5〜40重量%であり、より好ましくは2〜30重量%である。

【0052】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明の二液反応型記録液が備えるインク組成物は、記録媒体に対する親和性（「濡れ性」）を向上する為に、各種界面活性剤を含んでなる事が出来る。界面活性剤の例としては、上記したカチオン性樹脂エマルジョンの調製において用いた界面活性剤と同一のものも好適に用いることができる。そのような界面活性剤としては、非イオン性（ノニオン系）界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドや、アセチレングリコール誘導体（オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc.製）等）が好ましく挙げられる。これらは、単独または二種以上を混合して用いることができる。特に、インク組成物に添加する界面活性剤としては、サーフィノール465等のアセチレングリコール誘導体が、分散安定性及び発色性を向上させることができる点で好ましい。

【0053】その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することが可能である。

【0054】（反応液）本発明の二液反応型記録液が備える反応液は、アニオン性反応剤とアニオン性樹脂エマルジョンを含んでいる。

(8)

特開2002-302627

13

【0055】(アニオン性樹脂エマルジョン)本発明において、アニオン性樹脂エマルジョンは、反応液中の後述するアニオン性反応剤、とりわけ、ポリスチレン-アクリル酸共重合体等のポリアクリル酸系共重合体、カルボキシメチルセルロース又はその塩等との相互作用により、色材の記録媒体表面への固着性を促進する効果を有する。

【0056】アニオン性樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が樹脂成分である樹脂分散系組成物(樹脂エマルジョン)において、該分散相のポリマー粒子表面に水相で解離し、負帯電を示す官能基、カルボキシル基、スルホン基などを有している為、水中で負のゼータ電位を有し、その静電的反発力によって凝集する事無く、比較的安定に分散状態を保っている、ポリマー微粒子の分散液を指す。ここで、分散相の樹脂成分としては、前述のインク組成物中のカチオン性樹脂エマルジョンにおけるものと同様である。また、アニオン性樹脂エマルジョンも前記アニオン性反応剤と同様に、静電的相互作用により、カチオン性樹脂エマルジョンと反応し凝集する性質を有している。

【0057】本発明の好ましい態様によれば、アニオン性樹脂エマルジョンは、前述したカチオン性樹脂エマルジョンと同様の理由で、室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、実際には20℃以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましい。

【0058】アニオン性樹脂エマルジョンの添加量(固形分濃度)は、反応液に対して好ましくは1~25重量%であり、さらに好ましくは5~15重量%である。

【0059】また、アニオン性樹脂エマルジョンの粒子径は、前記カチオン性樹脂エマルジョンの粒子径と同様に、100nm以下が好ましく、より好ましくは5~80nmである。

【0060】本発明の好ましい態様によれば、アニオン性樹脂エマルジョンは、その表面にカルボキシル基又はスルホン基を有し、さらにカチオン性官能基と高い反応性を有するものであることが好ましい。このような高い反応性は、アニオン性樹脂エマルジョンがその表面に比較的多くのカルボキシル基又はスルホン基を有すること起因するものと考えられる。

【0061】上記の様な高い反応性を示すような多量のカルボキシル基又はスルホン基をその表面に有するアニオン性樹脂エマルジョンを含んでなるインク組成物は、撥水处理されたインクジェット記録用ヘッドのノズルプレートに対して親和性が低い。従って、従来ではアニオン性樹脂エマルジョンを含んだインク組成物において問題とされていた、インク組成物がノズルプレートを不均一に濡らし、インク滴の飛行曲がりおよび吐出不良の発生する現象を有効に防止できる為、大きな利点を有する。本発明の好ましい態様によれば、アニオン性樹脂エマルジョンを濃度10重量%で水に分散させた水性エマル

14

ジョンのテフロン(登録商標)板上での接触角が70°以上であることが好ましい。さらに、樹脂エマルジョンを濃度35重量%で水に分散させた水分散性エマルジョンの表面張力が、 40×10^{-3} N/m (20℃)以上であることが好ましい。上記の様なアニオン性樹脂エマルジョンを利用することによって、インクジェット記録方法において、より飛行曲がりを防止でき、良好な印刷が可能となる。

【0062】さらに、これらアニオン性樹脂エマルジョン表面の高い親水性に起因する分散安定性により、インク組成物は優れた保存安定性が得られるとの利点も有する。

【0063】本発明の別の好ましい態様によれば、アニオン性樹脂エマルジョンは、カルボキシル基を有する不飽和ビニルモノマーに由来する構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーによって架橋された構造を有し、架橋性モノマーに由来する構造を0.2~4重量%含有してなるものが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性モノマー類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることが出来る。

【0064】本発明においては、これらアニオン性樹脂エマルジョンとして、前記カチオン性樹脂エマルジョンと同様に、単粒子構造のものを利用することが可能であり、あるいは、コア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有する樹脂エマルジョンを利用することも可能である。

【0065】本発明の好ましい態様によれば、アニオン性樹脂エマルジョンはコア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂から形成されるものであることが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基とは互いに反応する性質を有するが、これら二つの基をコア部とシェル部とに分離して存在させる。水または水溶性有機溶媒の減少により、樹脂エマルジョン同士が合一し造膜に伴う圧力によって変形する。これによって、コア部のエポキシ基とシェル部のカルボキシル基とが結合して、網目構造を形成する。これにより、より強度の大きな皮膜を形成することが出来るとの利点が得られる。エポキシ基を有する不飽和ビニルモノマーの量は1~10重量%であることが好ましい。なお、ここで造膜前の一部的エポキシ基とカルボキシル基との反応は、膜形成能が失われていない限り、本発明にあっては許容されるものである。このような樹脂エマルジョン内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添加しなくとも造膜時にそれら基を反応させ網目構造を形成する性質を本発明にあっては「自己架橋性」と呼ぶ。

【0066】また、コアシェル構造のアニオン性樹脂エ

(9)

特開2002-302627

15

マルジョンは、前述のコアシェル構造のカチオン性樹脂エマルジョン同様に、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。重合に用いられる不飽和ビニルモノマーの例としては、後述のものが挙げられる。

【0067】また、上記のコア部へのエポキシ基の導入は、エポキシ基を有する不飽和ビニルモノマーとして、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を他の不飽和ビニルモノマーと共重合する方法、あるいは一種以上の不飽和ビニルモノマーを重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を同時に添加し、複合化させる方法を挙げることができる。重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が好ましい。

【0068】本発明に用いられるアニオン性樹脂エマルジョンは、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニルモノマー（不飽和ビニルモノマー）を重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。不飽和ビニルモノマーとしては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステルモノマー類、メタクリル酸エステルモノマー類、芳香族ビニルモノマー類、ビニルエステルモノマー類、ビニルシアン化合物モノマー類、ハロゲン化モノマー類、オレフィンモノマー類、ジエンモノマー類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；および酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン化モノマー類；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*tert*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン等のオレフィン

16

類；ブタジエン、クロロブレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニルモノマー類が挙げられる。カルボキシル基を有さないモノマーには、カルボキシル基を有する不飽和ビニルモノマーの利用が必須となるが、好ましいその例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、その中でもメタクリル酸の利用が好ましい。また、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびこれらの混合物が挙げられる。

【0069】また、上記したように本発明にあっては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーによって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーの例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等のジアクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物；ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物；メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0070】さらに、上記モノマーに加えて、アクリルアミド類または水酸基含有モノマーを添加することによって、さらに印刷安定性を向上させることが出来る。アクリルアミド類の例としてはアクリルアミドおよびN,

50

(10)

特開2002-302627

17

N'-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有モノマーの例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二種以上混合して使用することができる。

【0071】また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に準じて使用してよい。

【0072】本発明において、アニオン性樹脂エマルジョンは、反応液の他の成分と混合されてもよいが、好ましくは水に分散させた後、反応液の他の成分と混合されるのが好ましい。加えて、アニオン性樹脂エマルジョンは、反応液を製造する工程の最後の添加成分とすることが好ましい。

【0073】本発明において上記条件を満足するアニオン性樹脂エマルジョンとして、公知のアニオン性樹脂エマルジョンを用いることも可能である。

【0074】(アニオン性反応剤) 本発明において「アニオン性反応剤」とは、インク組成物中の色材及びカチオン性樹脂エマルジョン等の分散状態を破壊し、凝集させ得るものである。その例としては、ポリスチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン-メタクリル酸共重合体、ポリアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル酸系共重合体、カルボキシメチルセルロース、及びそれらの塩等が挙げられる。

【0075】アニオン性反応剤の反応液中における濃度は、印字物等の記録画像の耐水性、保存安定性及び記録安定性をそれぞれ向上できる点で、好ましくは1~5重量%であり、より好ましくは2~3重量%である。

【0076】本発明の好ましい態様によれば、アニオン性反応剤として、ポリスチレン-アクリル酸共重合体のトリエタノールアミン塩やアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩が提供される。

【0077】(反応液における他の成分) 本発明に用いられる反応液の溶媒は、通常、水および水溶性有機溶剤を主成分としている。

【0078】本発明の好ましい態様によれば、反応液は、高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレ

18

ングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。本発明の好ましい態様によれば、反応液はトリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンを組み合わせ含んでなることが好ましい。

【0079】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、反応液に対して、好ましくは0.5~40重量%であり、より好ましくは2~20重量%である。

【0080】また、反応液は、低沸点有機溶剤を含んでも良い。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは1.5~6重量%の範囲である。

【0081】また、反応液は、界面活性効果を有する物質を含んでも良い。これらの化合物としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。これらを反応液に添加する事で、記録媒体に対する反応液の浸透性、親和性(「濡れ性」)を改良する事が可能となる。そして、上記化合物の代表的なものとして具体的にはオルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(いずれも製造: Air Products and Chemicals Inc.) 等がある。これらは単独でまたは2種類以上添加してもよい。

【0082】また、反応液は、pH調整のためにトリエタノールアミンを含んでいてもよい。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は0.1~2.0重量%が好ましい。

【0083】また、反応液は、前述のインク組成物の項で記載した色材や、体質顔料その他の色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとされて

10

20

30

40

50

(11)

特開2002-302627

19

もよい。

【0084】(記録方法)本発明は、更に、前述した二液反応型記録液を使用して記録媒体に画像を形成する記録方法であって、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程と、前記インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を形成する工程を含んでなる記録方法を提供するものである。

【0085】本発明の記録方法にあっては、印刷工程ではインク組成物と反応液とを記録媒体に付着させることによって、前述の二液反応型記録液の項で詳述したように、色材が記録媒体に強固に定着して、色滲みやカラーブリードの無い良好な画像品質が得る事が実現可能である。

【0086】反応液とインク組成物を記録媒体に付着させる順序としては、工程上の不都合がなければ、反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物を同時に付着させる方法のいずれかを選択する事ができる。

【0087】本発明の好ましい態様によれば、生産性の点で有利なことから、記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させる工程が前記反応液を記録媒体に付着させる工程と同時に進行される方法が提供される。

【0088】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させるという方法と、記録媒体全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、記録媒体全体に大量の反応液を付着させることとなり、コストの観点から不利である。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてもよい。

【0089】反応液を記録媒体に付着させる手段と、インク組成物を記録媒体に付着させる手段は、印刷業界、塗装業界において通常用いられる記録方法が可能であり、例えば、直噴、吹付け、塗布、転写等が挙げられる。その中でも、生産性がよく、設備負担が少なく、且つコスト面でも有利な点で、記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させる工程、または、反応液を記録媒体に付着させる工程が、液滴を吐出させ記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法、とりわけ印刷を行う場合にのみ、液滴を記録媒体に吐出させて印刷を行うオンデマンドインクジェット記録方法が最も好ましい。

【0090】本発明において記録媒体は、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体等、インク組成物に対して吸水性を有するものが挙げられる。本発明の記録方法が適用可能な吸収性記録媒体の具体例としては、紙を基材

20

としたメディア、布・不織布等の天然繊維及び／又は合成繊維、合成樹脂を加工したメディア、無機・有機材料から構成される多孔質膜からなるメディア、吸水性を有する高分子を加工したメディア、そしてこれらを積層した記録媒体、及びこれらのメディアを2つ以上組み合わせ複合化した記録媒体、等が挙げられる。具体的には、紙を基材としたゼロックス(株)製の「Xerox P」、「Xerox 4024」(何れも商品名)、セイコーエプソン(株)製の「上質普通紙」等のいわゆる普通紙や、表面に無機／有機材料からなるインク吸収層を設けたタイプの紙では、セイコーエプソン(株)製の「MCマット紙」、「フォトプリント紙2」等が挙げられる。

【0091】また、本発明における、実質的に内部にインクを吸収しない基材、即ち非吸収性の記録媒体としては、合成樹脂、ゴム、金属、ガラス、セラミックス等が挙げられ、加えて機能を付加する為に、これら材質を複数組み合わせ複合化した基材も使用する事が出来る。具体的には、PETフィルム、アルミニウム板、ポリオレフィンシート等が挙げられる。

【0092】加えて、更に記録媒体に強度や耐久性を増す目的や機能性を追加する為に、吸収性の基材と非吸水性の基材を積層化や複合化等の手段によって組み合わせた記録媒体を使用する事が可能である。

【0093】また、記録媒体は、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体、金属、セラミックス、ゴム、合成樹脂等の単一成分からなる積層構造を有するものであることが、得られる記録物に高い機能性を付与したり、記録物の機械的強度を向上させる等の点で好ましい。具体例としては、ペーパーナブキン等が挙げられる。

【0094】また、前記記録媒体は、紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体、金属、セラミックス、ゴム、合成樹脂等の素材を2つ以上組み合わせた積層構造を有するものであることが、得られる記録物に高い機能性を付与する点で好ましい。例えば、RCペーパー(紙の両側をポリエチレンフィルム等の樹脂でコーティングし、記録面にはインク吸収層を設けたタイプの記録媒体)や、アルミニウム蒸着PETフィルム等が挙げられる。このうち、RCペーパーの具体例としては、セイコーエプソン(株)製のPM写真用紙(光沢)型番:KA420PSK、MC写真用紙(半光沢)型番:KA420MSH等が挙げられる。

【0095】(記録物)本発明は、更に、前述した二液反応型記録液を使用するか又は前述した記録方法を使用することにより、記録媒体に画像が形成されてなる記録物を提供するものである。本発明の記録物は、色滲みやフェザリング、カラーブリードの無い良好な画像を有するものである。

【0096】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明

50

(12)

特開2002-302627

21

するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0097】〔実施例1〕

カチオン性樹脂エマルジョン分散液の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下漏斗を付けたフラスコに、蒸留水100ml、および過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を75℃まで加熱した。次いで、蒸留水260ml、ノニオン系界面活性剤サーフィノール-465を2.0g、メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド100g、2-ヒドロキシエチルアクリレート30g、アクリロニトリル100g、ブチルアクリレート70gを攪拌して混合物を調製した。これを滴下漏斗を用いて3時間で上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、水酸化カリウムで中和した後、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、樹脂エマルジョンの濃度が30%となるように蒸留水で調製した。

【0098】アニオン性樹脂エマルジョン分散液の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下漏斗を付けたフラスコに、蒸留水100ml、および過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、ドデシルベンゼンスルホン *

22

* 酸ナトリウムを1.0g、スチレン30g、2-エチルヘキシルアクリレート55g、メタクリル酸5gを攪拌して乳化物を調製した。これを滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、樹脂エマルジョンの濃度が30%となるように蒸留水で調製した。得られた乳濁液は、後述する反応液と混合すると凝集する特性を示した。

【0099】インク組成物の調製

10 下記の組成からなるインク組成物を調製した。調製は下記の要領で行った。顔料と分散剤と水とを混合して、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、混合物の1.5倍量（重量））とともに2時間分散させた。その後、ガラスビーズを取り除き、顔料分散液を調製した。次いで、顔料、分散剤を除く溶剤を混合してインク溶媒として、上記の顔料分散液を攪拌しながらインク溶媒を徐々に液下して、常温で20分攪拌した。その後、カチオン性樹脂エマルジョン分散液を徐々に滴下して、常温にて10分攪拌混合した後に、5μmのメンブランフィルターで濾過して、インクジェット記録用インク組成物とした。

【0100】

ブラック顔料インク組成物

カーボンブラックMA-7（色材、三菱化学社製）

3重量（以下wtと略す）

%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド（2-ヒドロキシエチル）アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体（重量比100：30：70）（カチオン性分散剤）

1wt%

カチオン性樹脂エマルジョン（固形分濃度として）

10wt%

グリセリン

10wt%

サーフィノール465

（界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製）

1wt%

イオン交換水

残量

【0101】

カラーインクセット

シアン顔料インク

C.I. ピグメントブルー 15：3（色材）

2wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

（2-ヒドロキシエチル）アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体（重量比100：30：70）（カチオン性分散剤）

1wt%

カチオン性樹脂エマルジョン（固形分濃度として）

10wt%

ジエチレングリコール

10wt%

サーフィノール465

（界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製）

1wt%

イオン交換水

残量

【0102】

マゼンタ顔料インク

C.I. ピグメントレッド 122（色材）

3wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

(13)

特開2002-302627

23

24

(2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	10wt%
グリセリン	5wt%
ジエチレングリコール	5wt%
サーフィノール465	
(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)	1wt%
イオン交換水	残量

【0103】

イエロー顔料インク	
C.I. ピグメントイエロー 74 (色材)	3.5wt%
メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	10wt%
グリセリン	8wt%
サーフィノール465	
(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)	1wt%
イオン交換水	残量

【0104】反応液の調製

20ml エーテルの順に添加し、これも混合溶解する。次い

反応液を下記の組成に従って調製した。調製は下記の要
領で行った。イオン交換水をマグネティックスターラー
で攪拌しながらカルボキシメチルセルロースナトリウム
塩を添加し混合溶解する。完全に溶解したことを確認し
てから、グリセリン、トリエチレングリコールモノブチル

で、アニオン性樹脂エマルジョン分散液を徐々に滴下し
て、常温にて10分攪拌混合した後に、5μmのメンブ
ランフィルターで濾過して、反応液1とした。

【0105】

反応液1

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (アニオン性反応剤)	3wt%
(Aldrich chemical Inc.製、超低分子量グレード)	
アニオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	10wt%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5wt%
グリセリン	10wt%
イオン交換水	残量

【0106】記録媒体1: 普通紙

※厚さ0.3(mm)

Xerox P (ゼロックス(株)製)

記録媒体5: 塩化ビニルシート

記録媒体2: 普通紙

Viewcal 900 (リンテック(株)製)

Xerox 4024 (ゼロックス(株)製)

記録媒体6: ポリオレフィンシート

記録媒体3: PETフィルム

ユボ FPG 110 (王子油化合成紙(株))

Xerox Film <枠なし> A4 (富士ゼロックス(株)製)

【0107】

記録媒体4: アルミニウム板

※

【実施例2】

ブラック顔料インク組成物

カーボンブラックMA-7 (色材、三菱化学社製)	5wt%
メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	15wt%
グリセリン	10wt%
サーフィノール465 (界面活性剤)	1wt%
ラウリルスルホベタイン (両性界面活性剤)	0.5wt%
イオン交換水	残量

(14)

特開2002-302627

25

26

【0108】

カラー顔料インクセット

シアン顔料インク

C.I. ビグメントブルー 15 : 3 (色材)	2wt%
メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100 : 30 : 70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	15wt%
ジエチレングリコール	10wt%
サーフィノール465 (界面活性剤)	1wt%
イオン交換水	残量

【0109】

マゼンタ顔料インク

C.I. ビグメントレッド 122 (色材)	3wt%
メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100 : 30 : 70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	15wt%
グリセリン	5wt%
ジエチレングリコール	5wt%
サーフィノール465 (界面活性剤)	1wt%
イオン交換水	残量

【0110】

イエロー顔料インク

C.I. ビグメントイエロー 74 (色材)	3.5wt%
メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート 共重合体 (重量比100 : 30 : 70) (カチオン性分散剤)	1wt%
カチオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	15wt%
グリセリン	8wt%
サーフィノール465 (界面活性剤)	1wt%
イオン交換水	残量

【0111】インク組成を上記組成に変更し、他の部分 *い、同様な評価を実施した。
は実施例1と同様な方法で記録媒体1~6に印刷を行 * 【0112】

【実施例3】

反応液2

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (アニオン性反応剤、分子量10,000)	2wt%
アニオン性樹脂エマルジョン (固形分濃度として)	15wt%
トリエタノールアミン (アニオン性反応剤の中和剤)	1wt%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5wt%
グリセリン	10wt%
イオン交換水	残量

上記組成の反応液2を実施例1での調整法と同様にして ※実施した。

調製し、この反応液2を使用した以外は、実施例1と同 【0113】
様な方法で記録媒体1~6に印刷を行い、同様な評価を※

【比較例1】

ブラック染料インク組成物

Project Fast Black 2 (色材、AVECIA社製)	3.5wt%
グリセリン	10wt%

(15)

特開2002-302627

27

28

サーフィノール465

(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)

1wt%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

7wt%

イオン交換水

残量

【0114】上記染料をインク溶媒に加え、常温で20分
 攪拌して溶解した。そして5 μ mのメンブランフィルタ
 で濾過して、インクジェット記録用インク組成物とし
 た。ブラックインク組成のみを上記組成に変更し、他の
 カラーインク組成物については全てカチオン性エマルジ*

* ヨンを用いず、且つ反応液を用いない以外は、実施例1
 と同様な方法で記録媒体1～6に印刷を行い、同様に評
 価を実施した。

【0115】

〔比較例2〕

ブラック顔料インク組成物

カーボンブラックMA-7 (色材、三菱化学社製)

5wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド-

(2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)

1wt%

グリセリン

10wt%

サーフィノール465

(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)

1wt%

イオン交換水

残量

【0116】

20

カラーインクセット

シアン顔料インク

C.I. ビグメントブルー 15:3 (色材)

2wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド-

(2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)

1wt%

ジエチレングリコール

10wt%

サーフィノール465

(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)

1wt%

イオン交換水

残量

【0117】

マゼンタ顔料インク

C.I. ビグメントレッド 122 (色材)

3wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド-

(2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)

1wt%

グリセリン

5wt%

ジエチレングリコール

5wt%

サーフィノール465

(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)

1wt%

イオン交換水

残量

【0118】

イエロー顔料インク

C.I. ビグメントイエロー 74 (色材)

3.5wt%

メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド-

(2-ヒドロキシエチル) アクリレート-ブチルアクリレート

共重合体 (重量比100:30:70) (カチオン性分散剤)

1wt%

グリセリン

8wt%

サーフィノール465

(界面活性剤、Air Product and Chemicals, Inc製)

1wt%

(16)

特開2002-302627

29

イオン交換水

【0119】インクセットの組成を上記に変更し、反応液を使用せず、実施例1と同様な方法で記録媒体1～3に印刷を行い、同様な評価を実施した。

【0120】【比較例3】反応液を使用しない事以外は、実施例1と同様な方法で記録媒体1～3に印刷を行い、同様な評価を実施した。

【0121】【比較例4】比較例2と同一のインクセットを使用し、実施例1と同一の反応液を用いて、実施例1と同様な方法で記録媒体1、2、3に印刷を行い、同

様な評価を実施した。

【0122】評価試験
下記の表1に記載の通りの組み合わせによって例とした。下記の評価の対象とした印刷物は、セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンタEM-900Cを利用し、上記例のインク組成物と反応液とを、常温・常圧下にて、記録媒体に印刷する事によって得る事が出来た。印刷は反応液、ブラックインク、及びカラーインクを記録媒体に同時に吐出する事により行った。その後記録媒体を自然乾燥してから以下の評価を実施した。

【0123】評価項目1：印刷後の色しみ評価
印刷物について、印刷直後のしみを、目視によって以下の基準により評価した。

A：しみの無い、良好な画像が得られた。

B：しみが僅かに生じた。

C：ヒゲ状のしみが発生していた。

30

残量

D：色の境界がはっきりしない程、しみが起こった。

【0124】評価項目2：印刷後のカラーブリード評価
印刷物について、色境界での不均一な色の混じりを、目視によって以下の基準により評価した。

A：色混じりの無い、良好な画像が得られた。

B：色混じりが僅かに生じた。

C：色混じりの発生が認められた。

D：色の境界がはっきりしない程、色混じりが起こった。

【0125】評価項目3：印刷後のフェザリング評価
印刷物について、ヒゲ状のしみ出しの有無を目視によって以下の基準により評価した。

A：ヒゲ状のしみ出し無い、良好な画像が得られた。

B：ヒゲ状のしみ出しが僅かに生じた。

C：ヒゲ状のしみ出し発生が認められた。

－：しみ、カラーブリードの影響で評価できなかった。

【0126】評価項目4：総合評価

印刷物は十分に自然乾燥した。記録媒体3～6に関しては、イオン交換水を用いて十分に洗浄した後に十分に自然乾燥してから目視によって評価した。

【0127】その結果は以下の表1に示される通りであった。

【0128】

【表1】

(17)

特開2002-302627

31

32

	記録媒体	インクセット		反応液	画像評価			総合評価
		色材	EM有無		色滲み	カラーブリード	フェザリング	
実施例1	1	顔料	○	○	A	A	A	良好
	2	顔料	○	○	A	A	A	良好
	3	顔料	○	○	A	A	A	良好
	4	顔料	○	○	A	A	A	良好
	5	顔料	○	○	A	A	A	良好
	6	顔料	○	○	A	A	A	良好
実施例2	1	顔料	○	○	A	A	A	良好
	2	顔料	○	○	A	A	A	良好
	3	顔料	○	○	A	A	A	良好
	4	顔料	○	○	A	A	A	良好
	5	顔料	○	○	A	A	A	良好
	6	顔料	○	○	A	A	A	良好
実施例3	1	顔料	○	○	A	A	A	良好
	2	顔料	○	○	A	A	A	良好
	3	顔料	○	○	A	A	A	良好
	4	顔料	○	○	A	A	A	良好
	5	顔料	○	○	A	A	A	良好
	6	顔料	○	○	A	A	A	良好
比較例1	1	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
	2	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
	3	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
	4	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
	5	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
	6	染料+顔料	—	—	D	D	—	不良
比較例2	1	顔料	—	—	C	B	C	不良
	2	顔料	—	—	C	B	C	不良
	3	顔料	—	—	D	D	—	不良
比較例3	1	顔料	○	—	C	B	C	不良
	2	顔料	○	—	C	B	C	不良
	3	顔料	○	—	D	D	—	不良
比較例4	1	顔料	—	○	A	A	A	良好
	2	顔料	—	○	A	A	A	良好
	3	顔料	—	○	D	D	—	不良

EM有無:カチオン性エマルジョン粒子の有無を表す。

【0129】

【発明の効果】上記の結果の通り、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物と、この水性インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせるアニオン性反応剤とアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液*

*とを組み合わせた本発明の二液反応型記録液によれば、記録媒体がインク組成物及び反応液を吸収する材質、実質的に吸収しない材質のどちらであっても、これら記録媒体に色滲みやカラーブリードの無い画像を印刷する事が可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01 FD06

2H086 BA02 BA05 BA11 BA18 BA19

BA21 BA22 BA23 BA53 BA55

BA59 BA62

4J039 AB02 AD09 BC09 BE01 BE22

CA06 EA47 EA48 FA01 FA02

FA03 FA06 GA24

BEST AVAILABLE COPY